



TITLE:

加圧下における一酸化炭素と塩基との反応(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

富久, 登

CITATION:

富久, 登. 加圧下における一酸化炭素と塩基との反応. 京都大学, 1959, 工学博士

ISSUE DATE:

1959-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/210652>

RIGHT:

| | |
|-----------|------------------------------|
| 氏 名 | 富 久 登 とみ ひさ のぼる |
| 学 位 の 種 類 | 工 学 博 士 |
| 学 位 記 番 号 | 工 博 第 19 号 |
| 学位授与の日付 | 昭 和 34 年 3 月 23 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第1項該当 |
| 研究科・専攻 | 工学研究科燃料化学専攻 |
| 学位論文題目 | 加圧下における一酸化炭素と塩基との反応 (主 査) |
| 論文調査委員 | 教授 福井 謙一 教授 多羅間公雄 教授 新宮 春男 |

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、一酸化炭素と塩基とを高圧下において反応させて、ギ酸の塩またはアミドを工業的に製造する方法を確立するための基礎的知識を得る目的で行なわれた研究の結果をまとめたものであって、2編4章よりなっている。

第1編は無機塩基と一酸化炭素との高圧反応について研究したものである。

第1章においては、無機弱塩基の代表的なものとしてアンモニア水溶液を選び、一酸化炭素との加圧下の反応によりギ酸アンモンを生成する反応について述べている。

従来法における 50kg/cm^2 以下の圧力下の反応によって得られるギ酸アンモンの収率はきわめて低いのであったが、著者はアンモニア濃度22.8規定以下、一酸化炭素充填圧 614kg/cm^2 以下の範囲で種々検討を加えた結果、アンモニア濃度3規定以下、一酸化炭素充填圧 300kg/cm^2 以上の条件下においては90%以上の高収率でギ酸アンモンを合成しうることをみいだした。

この反応の速度論的研究は、アンモニア濃度1.5～3規定、一酸化炭素充填圧 $165\sim 383\text{kg/cm}^2$ 、温度 $160\sim 220^\circ\text{C}$ の条件下において行なわれ、この範囲の実験結果をもっともよく表現する速度式としてつぎの形の式を得た。

$$d(\text{HCOONH}_4)/dt = k P_{\text{CO}}(\text{NH}_3)/(\text{HCOONH}_4) \quad (1)$$

この式で () および P は濃度および圧力を表わす。この定数 k は一つの実験条件下で時間的にほぼ一定の値をとるのであるが、一定アンモニア濃度で攪拌の条件を種々変化せしめても k の値には変化がなかったことから、この条件では一酸化炭素の液中の拡散の過程は化学反応の過程に比して速いと推論している。

(1)の速度式を導く反応機構として著者は、溶液中の一酸化炭素と水酸イオンとが結合して中間体を形成する過程を考え、これが律速段階であるとする(1)式が合理的に導かれるとしている。

なお(1)式の速度定数 k の温度変化より、この反応の見掛けの活性化エネルギーとして 17.8kcal/mole なる値を得ている。

第2章においては、無機強塩基の代表的なものとしてカ性ソーダ水溶液を選び、一酸化炭素との加圧下の反応によりギ酸ソーダを生成する反応について述べている。

この反応はギ酸合成の第1段階の反応として古くから研究が多いが、著者はこの反応の速度を反応成分の活量を用いて表現しようとしたものである。

著者はまず、一酸化炭素の液相への拡散はほぼ 100°C 以下では反応速度に影響を与えないことを確かめ、 55°C においてカ性ソーダ濃度 1~5 規定、一酸化炭素圧 $12\sim 54\text{kg/cm}^2$ の範囲においてギ酸ソーダ生成速度におよぼすカ性ソーダ濃度と一酸化炭素圧との影響についてしらべ、この速度は一酸化炭素圧についてはその一次に比例するがカ性ソーダの活量については上に凸の曲線にしたがって変化することをみいだした。この関係は、一酸化炭素のカ性ソーダ溶液への溶解度を実測することにより、反応速度が溶液中の一酸化炭素濃度とカ性ソーダの活量との積に比例するとして表わしうることを示すものとして説明された。すなわち著者は一酸化炭素の純カ性ソーダ溶液への溶解度を測定し、一酸化炭素の溶液中の濃度 (CO) は

$$(\text{CO}) = \frac{A P_{\text{CO}}}{1 + B a_{\text{NaOH}}} \quad (2)$$

なる式でほぼ満足に表わされることを見いだした。ここに A, B は定数、a は平均活量である。この系にギ酸ソーダが共存するときは、カ性ソーダ、ギ酸ソーダのモル数の和を一定として比較すると、ギ酸ソーダの量が多いほど一酸化炭素の溶解量がふえることを認めている。

なおギ酸ソーダ、カ性ソーダ混合溶液中におけるカ性ソーダの平均活量係数を求めるためには著者はイオン濃淡電池をつくり、両極間の起電力を測定して混合系の平均活量を求め、それからカ性ソーダの活量 A_{NaOH} を求めている。ギ酸ソーダ、カ性ソーダの濃度が一定の場合は、平均活量係数の値はほぼ一定であって、ギ酸ソーダの添加量によらず、近似的には、ギ酸ソーダカ性ソーダの濃度和に相当するカ性ソーダ単独溶液の平均活量係数の値にほぼ等しいが、ギ酸ソーダのモル分率が 0.8 となると約 10% 減少することを確かめている。

かくしてギ酸ソーダ生成速度に関する実験結果はつぎの式でよく表現しうるとしている。

$$d(\text{HCOONa})/dt = k(\text{CO}) A_{\text{NaOH}} = k' P_{\text{CO}} \frac{A_{\text{NaOH}}}{1 + B a_{\text{NaOH}}} \quad (3)$$

この速度定数の $35\sim 85^{\circ}\text{C}$ における温度変化から活性化エネルギーとして 22.2kcal/mole なる値を得ている。なおこの反応速度式を導きうる反応機構についても検討を加え、ギ酸アンモン生成反応の場合と同様、溶解一酸化炭素と溶液中の水酸イオンとの結合を律速的とする機構を考えている。

反応温度 100°C 以上になると一酸化炭素の溶液中への拡散が反応速度に大きく影響することを認め、その場合についても反応条件と反応速度との関係を種々検討している。

第2編は一酸化炭素と有機塩基との高圧反応について研究したものである。生成物の工業的重要性を考慮し、有機塩基としてはジメチルアミンを用いている。

第1章においては、ジメチルアミン水溶液と一酸化炭素との加圧下における反応によりジメチルホルムアミドを合成する反応について述べている。著者は反応によって生成するジメチルホルムアミドとギ酸ジメチルアンモニウムとを別々に分析する方法を採用し、反応温度 $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、反応圧力 $55\sim 205\text{kg/cm}^2$ 、ア

ミン初濃度 1～5 規定の条件のもとにおける反応生成物を時間的に追究することによって、100°C 付近においては平衡はアンモニウム塩側にあるが高温になるにしたがって漸次アミド側に移行することを明らかにしたほか、ジメチルホルムアミド生成速度の検討からその生成機構を明らかにしようとした。すなわちジメチルホルムアミド生成の実験的速度式として

$$d(\text{DMF})/dt = k(\text{DA})(\text{DAF})^{1/2}$$

を得た。ここに DA, DAF, DMF はそれぞれジメチルアミン、ギ酸ジメチルアンモニウム、ジメチルホルムアミドを表わす。この速度式は、一酸化炭素とジメチルアミン水溶液とからまずギ酸ジメチルアンモニウムを生じ、ついでこの塩がジメチルアンモニウムイオンとギ酸イオンとに解離し、この両イオンが再結合してジメチルホルムアミドが生成すると考え、しかもこの最後の過程が律速的であると考えることにより、都合よく説明されるとしている。さらに著者はこの推論に支持を与えるため、ギ酸とジメチルアミンとの当モル混合溶液を加圧下で反応させると同じくジメチルホルムアミドが生成することを確かめ、またこの反応の速度式が

$$d(\text{DMF})/dt = k'(\text{DAF})^2$$

と表わされることを知り、この速度式はギ酸とジメチルアミンと水溶液中でまずギ酸ジメチルアンモニウムとなり、これが解離して生じたジメチルアンモニウムイオンとギ酸イオンとが結合してジメチルホルムアミドが生じ、しかも最後の過程が律速的であると考えることによって導かれることを明らかにしている。この場合、速度定数 k および k' の温度変化から、この両反応のみかけの活性化エネルギーとして 19.0～19.8, および 19.4～19.8 kcal/mole とほぼ一致した値を得ているが、これは両反応における律速過程が共通であるとする上記推論を支持するものであるとしている。

第 2 章においては、ジメチルアミンと一酸化炭素との加圧反応をアルコール溶液中で行なった結果について述べている。著者は溶媒として多価アルコールを用いることにより、無触媒でジメチルホルムアミド生成反応がおこることを明らかにした。まず反応温度 80°～170°C, 一酸化炭素初圧 50～350 kg/cm², ジメチルアミンのモル分率表示の初濃度 0.05～0.85 の条件のもとに一酸化炭素とジメチルアミンとをエチレングリコール溶液中で反応せしめた結果、振盪回数がある値以上である場合においてはジメチルホルムアミド生成速度はつぎの式で表現されることを知った。

$$-d\text{Pco}/dt = k\text{Pco}(\text{DMA}) \cdot \frac{(\text{EG})_0^2}{\alpha - (\text{EG})_0} \quad (\alpha \text{ は定数})$$

ここに EG はエチレングリコールを表わし、添字 ₀ は初期値を表わす。みかけの活性化エネルギーは反応温度 100～170°C の範囲で 13.5 kcal/mole であると述べている。この速度式を導きうる機構として著者は、一酸化炭素とエチレングリコールとからまず不安定中間体を生成し、これがジメチルアミンと反応してジメチルホルムアミドを生成するという機構を考えた。さらに著者はアルコールとしてメチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、 β -メトキシジエチルアルコール、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、グリセリンを用い、一酸化炭素初圧、ジメチルアミン初濃度、アルコール初濃度を一定にして相対的な反応速度を比較し、反応促進作用は多価アルコールにおいて著しいことをみいだしている。

論文審査の結果の要旨

この論文は、一酸化炭素と塩基との高圧下における反応について、基礎的な研究を行ない、アンモニアと一酸化炭素とよりギ酸アンモンを生成する反応、カ性ソーダと一酸化炭素とよりギ酸ソーダを生成する反応、およびジメチルアミンと一酸化炭素とよりジメチルホルムアミドを生成する反応のおのおのにつき、その反応に影響をあたえる諸因子について詳細に検討し、好収率で目的物を得る反応条件を決定するとともに、実験結果をよく表現する反応速度式を求め、それらの反応機構について考察を行なったものであつて、この分野に多くの新しい知見を加え、高圧合成化学の方面において学術上また工業上貢献することが少なくない。したがって、この論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。

〔主論文公表誌〕

第1編 工業化学雑誌 60巻(昭.32)第9号

第2編 工業化学雑誌 62巻(昭.34)第7, 12号

〔参考論文〕

なし